

**PCT** **ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL**  
**Oficina Internacional**  
**SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION**  
**EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**



<p><b>(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>6</sup> :</b>  <b>B22D 7/10, B22C 9/08</b></p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Número de publicación internacional:</b> <b>WO 98/03284</b></p> <p><b>(43) Fecha de publicación internacional:</b> <b>29 de Enero de 1998 (29.01.98)</b></p>						
<p><b>(21) Solicitud internacional:</b> <b>PCT/ES97/00172</b></p> <p><b>(22) Fecha de la presentación internacional:</b> <b>9 de Julio de 1997 (09.07.97)</b></p>		<p>Jaime [ES/ES]; Dirección profesional, Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES). LASA URTEAGA, José Joaquín [ES/ES]; Dirección profesional, Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES). IGLESIAS HERNANDEZ, Luis [ES/ES]; Dirección profesional, Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES).</p>						
<p><b>(30) Datos relativos a la prioridad:</b></p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%; text-align: center;">P 9601607</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">18 de Julio de 1996 (18.07.96)</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">ES</td> </tr> <tr> <td style="width: 33%; text-align: center;">P 9701518</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">8 de Julio de 1997 (08.07.97)</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">ES</td> </tr> </table>		P 9601607	18 de Julio de 1996 (18.07.96)	ES	P 9701518	8 de Julio de 1997 (08.07.97)	ES	<p><b>(74) Mandatario:</b> <b>CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Herrero &amp; Asociados, S.L., Alcalá, 21, E-28014 Madrid (ES).</b></p>
P 9601607	18 de Julio de 1996 (18.07.96)	ES						
P 9701518	8 de Julio de 1997 (08.07.97)	ES						
<p><b>(71) Solicitante (sólo AT AU BE BR CA CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT JP KR LU MC MX NL PT SE):</b> <b>KEMEN RECUPAC, S.A. [ES/ES]; Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES).</b></p> <p><b>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo AU BE BR CA ES FR GR IE IT JP KR MC MX NL US):</b> <b>IBERIA ASHLAND CHEMICAL, S.A. [ES/ES]; Muelle Tomas de Olabarri, 4, 3º, E-48930 Las Arenas-Guecho (ES).</b></p>		<p><b>(81) Estados designados:</b> <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, Patente ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NI, SN, TD, TG).</b></p>						
<p><b>(72) Inventores; e</b></p> <p><b>(75) Inventores/solicitantes (sólo US):</b> <b>POSADA FERNANDEZ, Tomas [ES/ES]; Dirección profesional, Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES). SAMPEDRO GERENABARRENA, Rafael [ES/ES]; Dirección profesional, Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES). DIAZ MARURI, Francisco José [ES/ES]; Dirección profesional, Polígono Ezialatza, E-20213 Idiazabal (ES). PRAT URRESTIETA,</b></p>		<p><b>Publicada</b>  <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p>						
<p><b>(54) Title:</b> <b>PROCESS FOR FABRICATING COUPLINGS AND OTHER ELEMENTS FOR HOT TOPPING AND SUPPLY FOR CAST-IRON MOLDS, AND FORMULATION FOR PRODUCING SUCH COUPLINGS AND ELEMENTS</b></p> <p><b>(54) Título:</b> <b>PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE MANGUITOS Y OTROS ELEMENTOS DE MAZAROTAJE Y ALIMENTACIÓN PARA MOLDES DE FUNDICIÓN, Y FORMULACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DICHOS MANGUITOS Y ELEMENTOS</b></p>								
<p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The couplings and elements for hot topping and supply, which can be of the isolating or exothermal type, are obtained by blowing or manual casting of a formulation which comprises hollow microspheres of aluminium silicate having an alumina content lower than 38 % by weight, an agglomerating agent and optional loads, in non fibre form. Depending on the density of the microspheres, appropriate formulations can be obtained to fabricate isolating or exothermal couplings and elements for hot topping and supply. The resulting couplings present an external and internal size accuracy and may be coupled to the mold after they have been fabricated, without additional manipulation and manually or automatically. These couplings are appropriate for the fabrication of ferrous and non ferrous metal parts.</p>								

**(57) Resumen**

Los manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación, aislantes o exotérmicos, se obtienen por soplado o moldeo manual de una formulación que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38 % en peso, un aglomerante y unas cargas opcionales, en forma no fibrosa. Dependiendo de la densidad de las microesferas se pueden obtener formulaciones adecuadas para fabricar manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación aislantes o exotérmicos. Los manguitos obtenidos tienen exactitud dimensional externa e interna y se pueden acoplar al molde después de confeccionados, sin manipulaciones adicionales y de forma manual o automática. Estos manguitos tienen interés en la fabricación de piezas metálicas férreas o no férreas.

**UNICAMENTE PARA INFORMACION**

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Mali	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benín	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarús	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YU	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelanda	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		

**PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE MANGUITOS Y OTROS ELEMENTOS DE MAZAROTAJE Y ALIMENTACIÓN PARA MOLDES DE FUNDICIÓN, Y FORMULACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DICHOS MANGUITOS Y ELEMENTOS**

5

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

Esta invención se refiere a unos manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición adecuados para fabricar piezas metálicas, a un procedimiento para su obtención, así como a formulaciones adecuadas para la fabricación de los mismos.

10

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

15

Como es conocido, la obtención de piezas metálicas por moldeo comprende el vertido del metal fundido en el interior de un molde, la solidificación del metal por enfriamiento y el desmoldeo o extracción de la pieza formada mediante la retirada o destrucción del molde.

20

Estos moldes pueden ser metálicos o pueden estar formados por agregados de distintos materiales (cerámicos, grafito y sobre todo, arena), endurecidos normalmente por acción de aglomerantes. En general, los moldes de arena se obtienen llenando con arena una caja de moldeo.

25

30

35

Estos moldes deben contar con bebederos u orificios de comunicación entre la cavidad interna y el exterior, a través de los cuales se vierte el metal fundido en fase de moldeo o colada. Asimismo, debido a la contracción del metal durante el enfriamiento se deben prever en el molde unas cavidades verticales o rebosaderos que se llenan con metal fundido de reserva al objeto de formar una mazarota destinada a compensar las contracciones o rechupes del metal.

La mazarota tiene como fin alimentar la pieza cuando en ésta contrae el caldo, por lo que el metal debe mantenerse en la mazarota en estado líquido un tiempo más largo que la pieza. Por este motivo, los rebosaderos se suelen recubrir con unos manguitos compuestos por materiales refractarios isotérmicos (aislantes) o incluso exotérmicos que retardan el enfriamiento del metal contenido en las mazarotas para garantizar su fluidez cuando se produzcan los rechupes en el metal colado.

10

Los bebederos por los que se vierte el metal fundido, también están construidos de materiales refractarios, aislantes e incluso exotérmicos, de composición similar a la de los manguitos.

15

Se conocen composiciones refractarias aislantes adecuadas para la fabricación de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, con propiedades aislantes, compuestas por un material refractario en forma de partículas, fibras orgánicas y/o inorgánicas y aglomerantes.

25

También se conocen composiciones refractarias exotérmicas adecuadas para fabricar manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, con propiedades exotérmicas, compuestas por un relleno refractario en forma de fibras o partículas, aglomerantes y, opcionalmente, unas cargas seleccionadas entre un metal fácilmente oxidable y un agente oxidante capaz de oxidar dicho metal. Adicionalmente, para mejorar la sensibilidad de la composición refractaria exotérmica se suele incluir un fundente fluorado inorgánico. Las patentes británicas nos. GB 627678, 774491, 889484 y 939541 describen composiciones refractarias exotérmicas que contienen fluoruros inorgánicos.

30

35

Adicionalmente, la solicitud PCT publicada con el

número de publicación internacional WO94/23865 describe una composición para un molde de colada de metales que comprende microesferas huecas que contienen alúmina en donde el contenido en alúmina es de, al menos, un 40% en peso.

La gran mayoría de los manguitos que se consumen a nivel mundial se fabrican por moldeo en vacío y vía húmeda, seguido de un secado y polimerizado de las resinas a alta temperatura, tal como se menciona en la patente española nº ES-8403346. Un procedimiento estándar de este tipo comprende las etapas de:

- suspender en agua una mezcla formada por los materiales utilizados para la fabricación del manguito, por ejemplo, fibras sílico-aluminosas, aluminio, óxido de hierro y resinas fenólicas, o alternativamente, una mezcla formada por arenas silíceas, escoria de aluminio, celulosas, aluminio y resinas fenólicas;
- aspirar dicha suspensión acuosa mediante vacío a través de un molde exterior e interior; y
- desmoldear el manguito en verde, o húmedo, que se deposita en una bandeja que a su vez se introduce en una estufa en la que permanece entre 2 y 4 horas, a una temperatura de unos 200°C, y finalmente, se deja enfriar.

25

En ocasiones, todo el material sílico-aluminoso de partida no se encuentra en forma de fibras ya que una parte del mismo puede haber sido sustituida por microesferas huecas de dicho material sílico-aluminoso al objeto de disminuir la cantidad necesaria de producto y abaratar el coste del producto final. Tales microesferas se utilizan entonces como elemento de carga.

35

Este procedimiento permite obtener manguitos aislantes o exotérmicos pero presenta numerosos inconvenientes, entre los que se encuentran los siguientes:

- imposibilidad de obtener manguitos con suficiente exactitud dimensional externa, ya que la aspiración de la mezcla a través del molde produce una buena exactitud del manguito en la cara interna (la que está en contacto con el molde) pero no en la otra cara. Esta inexactitud hace que el contorno externo de los manguitos no coincida dimensionalmente con la cavidad interna de los rebosaderos provocando a menudo importantes dificultades para su colocación y fijación. Incluso cuando hay doble molde es difícil mantener las medidas debido a su posterior manejo en estado verde. En este sentido, se han desarrollado técnicas para la colocación de los manguitos en sus alojamientos, tales como la descrita en la Patente alemana nº DE P 29 23 393.0;

- requiere elevados tiempos de fabricación;

- presenta dificultades en la homogeneización de las mezclas;

- imposibilidad de introducir cambios rápidos en la formulación;

- presenta cierta peligrosidad durante el proceso de fabricación y polución de aguas residuales; y

- los materiales empleados en forma de fibras pueden dar lugar a patologías alérgicas, tales como picazón e irritación de la piel y de las mucosas, entre los operarios.

Otro procedimiento para la fabricación de manguitos consiste en mezclar arenas, materiales exotérmicos y un tipo concreto de resinas, por ejemplo, mezclar silicato sódico y resinas fenólicas alcalinas o novolaca, y posteriormente, efectuar un moldeo manual o por soplado de las mezclas obtenidas. Con este procedimiento se pueden obtener piezas de gran exactitud dimensional, tanto interna como externa, con propiedades exotérmicas, pero nunca con propiedades aislantes. Aunque este procedimiento es más sencillo que el de vía húmeda, su empleo presenta serias limitaciones pues, por un lado, no

es posible obtener manguitos con características aislantes y, por otro lado, los manguitos obtenidos son extraordinariamente higroscópicos.

5 Por último, la solicitud WO94/23865 describe una composición soplable a base de microesferas huecas de silicato de aluminio, pero que requiere que el contenido en alúmina de las mismas esté por encima del 40%, lo que deja inutilizables una parte significativa de este  
10 subproducto, pues una parte muy importante de las microesferas huecas de silicato de aluminio generadas como subproducto industrial tienen una riqueza menor del 40% en peso de alúmina.

15 Como puede apreciarse, existe un procedimiento de fabricación de manguitos por vía húmeda y moldeo a vacío que rinde manguitos provistos de propiedades aislantes o exotérmicas pero con inexactitud dimensional, cuyo desarrollo presenta numerosos inconvenientes, y por otra  
20 parte, existe un procedimiento más simple de fabricación de manguitos por vía seca y moldeo manual o por soplado, pero que únicamente permite obtener manguitos provistos de propiedades exotérmicas, no aislantes, pero con exactitud dimensional.

25 Sería muy deseable disponer de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación dotados de propiedades aislantes o exotérmicas, que presentaran exactitud dimensional, y que, además, pudieran ser  
30 fabricados mediante un procedimiento sencillo que superara los inconvenientes previamente señalados en relación con los procedimientos conocidos. La invención proporciona una solución a dicho problema que comprende el empleo de un material refractario, tal como silicato de aluminio, en forma de microesferas huecas con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, en la formulación de una composición adecuada para fabricar  
35

dichos manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición.

Por tanto, un objeto de esta invención lo constituye el empleo de microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso en la formulación de una composición totalmente exenta de material refractario, aislante o exotérmico, en forma de fibras, adecuada para fabricar manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, aislantes o exotérmicos.

Otro objeto de la invención lo constituye una formulación adecuada para la fabricación de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, un aglomerante y unas cargas opcionales. Los manguitos y demás elementos de mazarotaje y alimentación, fabricados a partir de la formulación antes mencionada, que pueden ser aislantes o exotérmicos, así como su procedimiento de fabricación constituyen objetos adicionales de esta invención.

Por otra parte, la experiencia industrial en la fundición nodular pone de manifiesto que para piezas con un contenido en silicio igual o superior a 2,8%, un espesor superior a 20 mm y un contenido en flúor en la arena verde superior a 300 ppm (partes por millón), tiene lugar una reacción que origina en las piezas unos poros blanquecinos que las hacen inservibles.

El flúor causante del rechazo de las piezas puede provenir de la bentonita, del agua o de la arena, pero, principalmente, de los derivados fluorados utilizados en la composición para la obtención de los manguitos exotérmicos, por lo que si se utilizan de forma masiva

estos manguitos se puede llegar a originar que el circuito de la arena verde alcance límites no deseables de contenido en flúor.

5 Por tanto, sería muy deseable que los manguitos y demás elementos exotérmicos adecuados para la fundición nodular no aportaran flúor o que las aportaciones de flúor fueran muy reducidas. La invención proporciona una solución a dicho problema que comprende el empleo de un  
10 inserto, cuya composición contiene un fundente fluorado inorgánico, en la fabricación de manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación exotérmicos adecuados para la fundición nodular, y que se fija sobre una zona de dichos manguitos y elementos.

15 Por tanto, un objeto adicional de esta invención lo constituye un procedimiento para la fabricación de manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación exotérmicos adecuados para fundición nodular que comprende la formación y fijación de un inserto que  
20 comprende un fundente fluorado inorgánico, sobre una composición conformada precursora de dicho manguito o elemento constituida por microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38%  
25 en peso, un aglomerante y unas cargas opcionales.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

La Figura 1 representa una realización práctica de  
30 la fundición de una pieza metálica así como de los principales elementos integrantes del proceso. Como puede apreciarse, en esta figura se representa un ejemplo práctico y típico del proceso tradicional de fundición de una pieza (1), en cuyo proceso de fundición se han empleado unos manguitos superior (2), lateral (3), un bebedero (4) y su filtro (5). La pieza (1) al enfriarse se contrae absorbiendo metal desde los manguitos (2) y  
35

(3), los cuales, para permitir que dicho material fluya hacia la pieza deberán disponer de ese material de fundición en fase líquida ya que en caso contrario no podrán aportar el material requerido por la pieza en su enfriamiento.

La Figura 2 es un gráfico que muestra las curvas de enfriamiento del metal en función del espesor de los manguitos utilizados, poniéndose de manifiesto que, en general, para un mismo diámetro de rebosadero, si aumenta el espesor del manguito aumenta el tiempo de solidificación del metal. En esta figura destaca la curva inferior (más próxima al eje de abscisas) que representa la curva de enfriamiento cuando no se utiliza un manguito y cómo el enfriamiento del material es sumamente rápido. Las curvas superiores definen curvas de enfriamiento conseguidas con la incorporación de manguitos de mayor espesor, comprobándose cómo el enfriamiento es más lento cuanto mayor es el espesor de los manguitos.

La Figura 3 representa una realización práctica de un manguito exotérmico adecuado para fundición nodular que tiene fijado en su base un inserto que comprende un fundente fluorado inorgánico.

#### 25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona una formulación adecuada para la fabricación de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, tanto aislantes como exotérmicos, que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, preferentemente comprendido entre 20 y 38%, un aglomerante y unas cargas opcionales, en forma no fibrosa, seleccionadas del grupo formado por metales oxidables, oxidantes y fundentes fluorados inorgánicos. Dicha formulación carece

completamente de material refractario en forma de fibras.

Las microesferas huecas de silicato de aluminio ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) que pueden utilizarse en esta invención tienen un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, preferentemente entre 20 y 38% en peso, un diámetro de grano de hasta 3 mm y, en general, cualquier espesor de pared. No obstante, en una realización preferida de esta invención se utilizan microesferas huecas de silicato de aluminio con un diámetro medio inferior a 1 mm y un espesor de pared de aproximadamente el 10% del diámetro del grano.

Para su empleo en esta invención pueden utilizarse microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso comercialmente disponibles.

Dependiendo fundamentalmente de la densidad de las microesferas huecas se pueden obtener formulaciones adecuadas para fabricar manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición aislantes o exotérmicos. Así, cuanto menor es la densidad de las microesferas huecas, mayor es el poder aislante del manguito obtenido, mientras que las microesferas más densas tienen menos poder aislante. Otro factor importante para seleccionar las microesferas huecas es su superficie específica ya que cuanto menor sea ésta, el consumo de aglomerante (resina) será menor, y por tanto, menor será el coste global de fabricación de los manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación, y menor será la evolución gaseosa.

Como aglomerante se puede utilizar cualquier tipo de resina, tanto sólida como líquida, que se polimeriza con su catalizador apropiado tras el soplado y moldeo de la

5 formulación en caja caliente, en caja fría, o bien, por técnica autofraguante. A modo de ejemplo, para el curado en caja fría, pueden utilizarse resinas de fenol-uretano activadas por amina (gas), resinas epoxi-acrílicas activadas por  $\text{SO}_2$  (gas), resinas fenólicas alcalinas activadas por  $\text{CO}_2$  o por formiato de metilo (gas), y resinas de silicato sódico activadas por  $\text{CO}_2$ . Para el curado en caja caliente, pueden emplearse resinas furánicas, fenólicas y novolacas, activadas por los catalizadores apropiados. En la técnica autofraguante (llenado manual de la caja de machos) pueden utilizarse resinas de silicato (por ejemplo, silicato sódico) activadas por un éster que actúa como catalizador, resinas alquídicas activadas por uretano, resinas furánicas o fenólicas activadas por un catalizador ácido, resinas fenólico-alcalinas activadas por éster, resinas fenólicas activadas por uretano y resinas de fosfato activadas por un óxido metálico. Aunque todos estos aglomerantes son adecuados para la fabricación, según la 10 invención, de manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación, exotérmicos o aislantes, las pruebas prácticas realizadas sugieren por coste, resistencia, características mecánicas y exactitud dimensional, las resinas fenol-uretano activadas por amina (gas) y las 15 resinas epoxi-acrílicas activadas por  $\text{SO}_2$  (gas).

20

25

30 La formulación proporcionada por esta invención puede contener unas cargas opcionales, en forma no fibrosa, seleccionadas del grupo formado por metales oxidables, oxidantes y fundentes fluorados inorgánicos.

35 Como metales oxidables pueden utilizarse aluminio, magnesio y silicio, preferentemente aluminio. Como oxidantes pueden utilizarse sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, nitratos, cloratos y permanganatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, y

óxidos metálicos, por ejemplo, óxidos de hierro y de manganeso, preferentemente óxido de hierro. Como fundentes fluorados inorgánicos pueden utilizarse criolita ( $Na_3AlF_6$ ), tetrafluoruro de aluminio y potasio, y hexafluoruro de aluminio y potasio, preferentemente criolita.

Una composición típica proporcionada por esta invención comprende microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina comprendido entre 20 y 38% en peso, aluminio, óxido de hierro y criolita. En este caso, al verter el metal fundido, por ejemplo acero, sobre el molde se inicia una reacción exotérmica y como consecuencia de ella la oxidación del aluminio, produciéndose una alúmina adicional que, añadida a la que ya contienen las microesferas huecas de silicato de aluminio, mejora las características refractarias del manguito y de cualquier otro elemento de mazarotaje y alimentación. De este modo se pueden utilizar unas microesferas huecas de silicato de aluminio con un bajo contenido en alúmina (inferior al 38% en peso) frente a lo que el estado de la técnica enseña como recomendable (superior al 40% en peso, WO94/23865), que no habían sido utilizadas previamente como componente refractario en la fabricación de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación por su bajo contenido en alúmina. Además, estas microesferas de bajo contenido en alúmina son más baratas que las que tienen un mayor contenido en alúmina, por lo que su empleo tiene un doble interés: aprovechar un subproducto procedente principalmente de las centrales térmicas y abaratar el coste de fabricación de los manguitos y demás elementos de mazarotaje y alimentación.

Las formulaciones proporcionadas por esta invención son adecuadas para obtener manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición,

aislantes o exotérmicos. Una formulación típica adecuada para la fabricación de manguitos y elementos exotérmicos es la identificada como Formulación [I].

5

**Formulación [I] (Exotérmica)**

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Microesferas huecas de silicato de aluminio (contenido en alúmina entre 20-38% en peso)	10 - 90%
	Aluminio (polvo o granulado)	7 - 40%
10	Aglomerante	1 - 10%

15

Adicional y opcionalmente, la formulación [I] puede contener hasta un 5% en peso de un fundente fluorado inorgánico, tal como criolita, y hasta un 10% en peso de un oxidante, tal como óxido de hierro o permanganato potásico.

20

Una formulación típica adecuada para la obtención de manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación aislantes es la identificada como Formulación [II].

**Formulación [II] (Aislante)**

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Microesferas huecas de silicato de aluminio (contenido en alúmina entre 20-38% en peso)	85 - 99%
25	Aluminio (granulado)	0 - 10%
	Aglomerante	1 - 10%

30

Las formulaciones proporcionadas por esta invención pueden prepararse fácilmente por mezcla de sus componentes hasta su total homogeneización.

35

Los manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación proporcionados por esta invención pueden producirse bien automáticamente por soplado de una formulación proporcionada por esta invención, o bien mediante la técnica de moldeo auto-fraguante (moldeo

manual) para conformar manguitos y demás elementos en aquellos casos en los que series de producción cortas no justifiquen la inversión en utillaje.

5        Esta invención también proporciona un procedimiento para fabricar manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, aislantes o exotérmicos, que utiliza una de las formulaciones de esta invención, previamente descritas, como material de  
10      partida y comprende moldear dicha formulación bien manualmente o bien por soplado en una máquina sopladora convencional, polimerizar la resina utilizada mediante la adición del catalizador apropiado, y obtener el manguito en cortos períodos de tiempo, generalmente del orden de  
15      unos pocos segundos. La precisión dimensional que se obtiene con este procedimiento es muy superior a la obtenida por otros procedimientos tradicionales de moldeo, lo que permite considerar a estos manguitos y elementos como precisos y, por tanto, se pueden acoplar fácilmente al molde de fundición después de confeccionados, sin manipulaciones adicionales y de forma  
20      manual o automática.

25        El procedimiento de la invención comprende el moldeo de una formulación en la que el material refractario (silicato de aluminio) tiene la forma de unas microesferas huecas en lugar de tener una estructura fibrilar y en la que es posible la adición de resinas de cualquier tipo. El empleo de materiales sólidos no fibrosos permite obtener una mezcla homogénea y de aspecto seco lo que permite obtener mediante soplado, en tiempos muy cortos, piezas dimensionalmente perfectas tanto interna como externamente.

35        Este procedimiento permite fabricar manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, exotérmicos o aislantes, utilizando

5 formulaciones adecuadas para cada caso, sin más que variando la densidad de las microesferas, de forma que a menor densidad de las mismas mayor será el poder aislante del producto obtenido. El procedimiento permite además el empleo de microesferas con una superficie específica pequeña con lo que el consumo de aglomerante es menor y, por tanto, el coste de fabricación del manguito disminuye.

10 15 Cuando se desea fabricar manguitos de gran diámetro o manguitos para moldeo de metales con baja temperatura de colada (aluminio), se debe primar la capacidad aislante del manguito. Por el contrario, cuando se desean fabricar manguitos de pequeño diámetro o para metales con alta temperatura de colada, interesa primar la capacidad exotérmica del manguito.

20 25 Una de las ventajas de este procedimiento es que permite utilizar todo tipo de resinas y no únicamente unos tipos concretos de resinas. Otra ventaja importante de este procedimiento se refiere a que gracias a la gran exactitud en la forma, tanto externa como interna del manguito conseguido, la colocación de éste en el interior del rebosadero resulta extremadamente sencilla. Otra ventaja adicional de este procedimiento radica en que permite obtener manguitos, aislantes o exotérmicos, de forma más rápida y económica que los tradicionalmente fabricados con fibras y por vía húmeda.

30 35 Los manguitos y elementos de mazarotaje y alimentación proporcionados por esta invención, conformados por soplado, están compuestos por microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, preferentemente entre 20 y 38%, y un aglomerante, junto con otras cargas opcionales en forma no fibrosa. En general, estos manguitos tienen exactitud dimensional,

por lo que se pueden acoplar fácilmente al molde de fundición después de confeccionado, sin manipulaciones adicionales y de forma manual o automática.

5 En otro aspecto de esta invención, se han desarrollado unos manguitos y unos elementos de mazarotaje y alimentación exotérmicos adecuados para fundición nodular, manguitos y elementos que podrían llamarse de diseño, capaces de aportar cantidades mínimas de flúor, constituidos a partir de una formulación proporcionada por la invención adecuada para la fabricación de dichos manguitos o elementos pero exenta de fundentes fluorados inorgánicos. Para ello, se parte de una mezcla a base de microesferas huecas de silicato de aluminio, con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, preferentemente comprendido entre 20 y 38% en peso, y unas cargas optionales seleccionadas entre metales oxidables y oxidantes, tales como los mencionados previamente, mezcla que junto con la resina aglomerante elegida se sopla en el interior de la caja de moldeo donde ha de conformarse el manguito o el elemento en cuestión. La operación de soplado de esta mezcla se aprovecha para fijar en la base del manguito o del elemento en cuestión, o en una zona adecuada de los mismos, un inserto, cuya composición comprende un fundente fluorado inorgánico, que se ha introducido en la caja de moldeo antes del soplado de la mezcla exenta de fundentes fluorados inorgánicos. Dicho inserto actúa como cebo o iniciador de la reacción exotérmica. El inserto, que ha sido producido bien por aglomerado o por moldeo a presión, está constituido por una mezcla de metales oxidables, oxidantes y fundentes fluorados inorgánicos habitualmente utilizados en la fabricación de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación, mencionados previamente, junto con, opcionalmente, microesferas huecas de silicato de aluminio u otro elemento apropiado para diluir o regular la

exotermicidad. En una realización particular y preferida, dicho inserto está compuesto por una mezcla a base de aluminio, óxido de hierro y criolita y, opcionalmente, el elemento diluyente de la exotermicidad.

5

La proporción en peso del inserto respecto al manguito o elemento en cuestión está comprendida entre 5 y 20%.

10

En estos manguitos y elementos exotérmicos de diseño, la reacción exotérmica se inicia al contacto del metal fundido con el inserto y se extiende rápida y/o controlada mente al resto del manguito o elemento. Sin embargo, el flúor desprendido por la citada reacción es mínimo puesto que procede exclusivamente del iniciador de la reacción exotérmica. El aporte de flúor es de aproximadamente 5 veces menor cuando se utiliza dicho inserto [véase el Ejemplo 2].

20

En la Figura 3 se muestra un manguito exotérmico (6) adecuado para fundición nodular, constituido por una mezcla de microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina comprendido entre 20 y 38% en peso, un metal oxidable y un oxidante, que contiene un inserto (7) iniciador de la reacción exotérmica a base de un metal oxidable, un oxidante y un fundente fluorado inorgánico.

30

Por consiguiente, en una realización particular de esta invención se proporciona un procedimiento para la fabricación de un manguito o de un elemento de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, exotérmico, adecuado para fundición nodular, que comprende las etapas de:

35

- introducir en la caja de moldeo un inserto compuesto por una mezcla que comprende metales oxidables, oxidantes y fundentes fluorados inorgánicos, y,

5 opcionalmente, microesferas huecas de silicato de aluminio u otro elemento diluyente o regulador de la exotermicidad, cuyo peso está comprendido entre el 5 y el 20% del peso total del manguito o elemento y que actúa como iniciador de la reacción exotérmica; y

10 10 - soplar en el interior de la caja de moldeo una mezcla de microesferas huecas de silicato de aluminio, con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, preferentemente comprendido entre 20 y 38%, metales oxidables y oxidantes, junto con un aglomerante. En esta operación de soplado queda embebido parcialmente en el manguito el inserto iniciador de la reacción exotérmica.

15 15 Posteriormente se cura la resina aglomerante y se retira la pieza conformada por métodos convencionales.

#### EJEMPLO 1

##### Obtención de manguitos

20 20 Se preparan unos manguitos exotérmicos y unos manguitos aislantes con la composición que se muestra a continuación.

##### 1. Sólidos de la mezcla exotérmica

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
--	-------------------	------------------

25 - Microesferas huecas de silicato de aluminio<sup>a)</sup>

(contenido en alúmina: 20-38% en peso) 55%

- Aluminio<sup>b)</sup> (metal polvo) 16%

- Aluminio<sup>c)</sup> (metal polvo) 17%

- Oxido de hierro<sup>d)</sup> 7%

30 - Criolita<sup>e)</sup> 5%

<sup>a)</sup>: Extendospheres SG (The P.Q. Corporation), absorción en aceite (por 100 g): 57,5; densidad: 0,4 g/ml;

<sup>b)</sup>: luz de malla < 200; pureza: 99% Al;

<sup>c)</sup>: granulometría: ≤ 1 mm; pureza: 96-99% Al;

35 <sup>d)</sup>: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; granulometría: < 150 μm; y

<sup>e)</sup>: granulometría: < 63 μm; pureza: 99%.

## 2. Sólidos de la mezcla aislante

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
5	- Microesferas huecas de silicato de aluminio <sup>a)</sup> (contenido en alúmina: 20-38% en peso)	95%
	- Aluminio <sup>c)</sup> (metal polvo)	5%
	<sup>a)</sup> : Extendospheres SG (The P.Q. Corporation), absorción en aceite (por 100 g): 57,5; densidad: 0,4 g/ml; y	
	<sup>c)</sup> : granulometría: ≤ 1 mm; pureza: 96-99% Al.	

10

## Aglomerante

En ambos casos se utiliza como aglomerante una mezcla de las resinas de fenol-uretano Isocure 323 (Ashland) e Isocure 623 (Ashland) activables por un catalizador a base de dimetiletilamina (Isocure 702, Ashland), en la siguiente proporción:

15

- 100 kg de sólidos de la mezcla exotérmica;
- 3 kg de Isocure 323;
- 3 kg de Isocure 623; y
- 0,1 kg de Isocure 702.

20

La mezcla de los distintos componentes se efectúa en una mezcladora de paletas y se dispara sobre una caja de machos metálica con una disparadora Roperwerk con una presión de disparo de 6 kg/cm<sup>2</sup>. Una vez llenada la caja de machos, se hace pasar el catalizador (gas) endureciendo la mezcla conformada ya como un manguito en un tiempo de 45 segundos. Seguidamente, se desmoldea quedando el manguito listo para su utilización.

25

30

Las características de resistencia a la abrasión y a la tracción de los manguitos así obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

35

	TS	SH
	Salida de Caja	85
	1 hora	94
	48 horas	104
		73
		78
		73

1 h aire y 48 h		
100% humedad	41	68

donde:

- $SH$  es la resistencia a la abrasión (SCRATCH HARDNESS). Máquina Test: DIETER DETROIT Nº 674.
- $TS$ : es la resistencia a la tracción (TENSILE STRENGHT). Valores en kg a la tracción, para probeta de  $3,5 \text{ cm}^2$  de sección.

Para estudiar el funcionamiento de los manguitos obtenidos, se funde un cubo de 97 mm de lado en acero moldeado, siguiendo las prácticas habituales de moldeo y fusión.

La contracción líquida y de solidificación del cubo se alimenta con un manguito cilíndrico de 50 mm de diámetro y 70 mm de altura obtenido como se ha mencionado previamente. Este manguito va provisto de una tapa superior del mismo material del manguito que hace innecesario el uso de un material exotérmico de cobertura.

El cubo tiene un módulo de solidificación ( $M$ ) de 1,6 cm, y para alimentarlo se necesitaría una mazarota con un módulo superior a 1,6 cm.

El módulo geométrico del manguito ( $M_m$ ) utilizado es de 0,95 cm, es decir, 1,7 veces menor. Como el rechuve no llega al cubo se puede decir que, en las condiciones de trabajo utilizadas, el Factor de Extensión del Módulo (FEM) del manguito es:

$$FEM = \frac{M}{M_m} = 1,7$$

es decir, similar al FEM de un manguito fabricado con fibras por vía húmeda.

#### EJEMPLO 2

5

##### Obtención de un manguito exotérmico con inserto

Se prepara un inserto de 8 g de peso en forma tronco-cónica de 20 mm ( $\phi$ ) x 30 mm (h) x 10 mm ( $\phi$ ), bien por aglomerado o por presión, con la siguiente composición:

10

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Aluminio atomizado	73
Oxido de hierro	16
Criolita	11

15

El inserto se coloca en el alojamiento elegido sobre una caja de machos que sirve para producir el manguito exotérmico (manguito base) por soplado de una mezcla de sólidos formada por:

20

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Microesferas huecas de silicato de aluminio (contenido en alúmina inferior a 38%)	60
Aluminio atomizado	33
Oxido de hierro	7

25

30

que es aglomerada con una mezcla de un 3% en peso de Isocure 323 (Ashland) y de un 3% en peso de Isocure 623 (Ashland). Posterior al soplado sobre la caja de machos se gasea con Isocure 702 (Ashland) quedando la mezcla endurecida por acción del gas.

35

Como resultado final se obtiene un manguito de 113 g de peso total, con un inserto de 8 g de peso que actuará como cebo y evitará o minimizará la necesidad de utilizar criolita (contenido en flúor del 55% en peso) en

el manguito base con el fin de aportar la mínima cantidad de flúor posible al circuito de arena en el que se fundirá la pieza con dicho manguito.

5

1. Peso del manguito base: 105 g

Aportación de flúor en la criolita: 0 g

2. Peso del inserto: 8 g

Peso flúor:  $8 \times 0,11 \times 0,55 = 0,48$  g

10

3. Flúor total en el manguito: 0,48 g

15 Sin embargo, en un manguito exotérmico obtenido según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, el contenido en flúor es de 2,585 g, es decir, unas 5,4 veces mayor, con lo que el aporte de flúor al circuito de arena verde sería sustancialmente mayor.

## REIVINDICACIONES

1. Una formulación adecuada para la fabricación de manguitos y otros elementos de mazatote y alimentación para moldes de fundición, aislantes o exotérmicos, que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, un aglomerante y unas cargas opcionales, en forma no fibrosa.
- 5 2. Formulación según la reivindicación 1, en la que dichas microesferas huecas de silicato de aluminio tienen un contenido en alúmina comprendido entre 20 y 38% en peso.
- 10 3. Formulación según la reivindicación 1, en la que dichas microesferas huecas de silicato de aluminio tienen un diámetro de grano de hasta 3 mm.
- 15 4. Formulación según la reivindicación 1, en la que dicho aglomerante es una resina seleccionada del grupo formado por resinas de curado en caja fría, resinas de curado en caja caliente y resinas de curado por autofraguado.
- 20 5. Formulación según la reivindicación 4, en la que dicho aglomerante se selecciona del grupo formado por:
  - resinas para curado en caja fría: resinas de fenol-uretano activadas por amina, resinas epoxi-acrílicas activadas por  $SO_2$ , resinas fenólicas alcalinas activadas por  $CO_2$  o por formiato de metilo, y resinas de silicato sódico activadas por  $CO_2$ ;
  - resinas para curado en caja caliente: resinas furánicas, fenólicas y novolacas; y
  - 30 - resinas de curado por autofraguado: resinas de silicato activadas por éster, resinas alquídicas
- 35

activadas por uretano, resinas furánicas o fenólicas activadas por un catalizador ácido, resinas fenólico-alcalinas activadas por éster, resinas fenólicas activadas por uretano y resinas de fosfato activadas por un óxido metálico.

6. Formulación según la reivindicación 1, en la que dichas cargas opcionales en forma no fibrosa se seleccionan del grupo formado por metales oxidables, oxidantes y fundentes fluorados inorgánicos.

7. Formulación según la reivindicación 6, en la que dichos metales oxidables se seleccionan del grupo formado por aluminio, magnesio y silicio.

15 8. Formulación según la reivindicación 6, en la que dichos oxidantes se seleccionan del grupo formado por sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, y óxidos metálicos, preferentemente, óxidos de hierro y manganeso.

20 9. Formulación según la reivindicación 6, en la que dichos fundentes fluorados inorgánicos se seleccionan del grupo formado por criolita ( $Na_3AlF_6$ ), tetrafluoruro de aluminio y potasio, y hexafluoruro de aluminio y potasio.

25 10. Formulación según la reivindicación 1, que  
comprueba:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
30	Microesferas huecas de silicato de aluminio (contenido en alúmina entre 20-38% en peso)	10 - 90%
	Aluminio (polvo o granulado)	7 - 40%
	Aglomerante	1 - 10%

35 11. Formulación según la reivindicación 10, que comprende además, hasta un 5% en peso de un fundente

fluorado inorgánico, y hasta un 10% en peso de un oxidante.

5 12. Formulación según la reivindicación 1, que comprende:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Microesferas huecas de silicato de aluminio (contenido en alúmina entre 20-38% en peso)	85 - 99%
10	Aluminio (granulado)	0 - 10%
	Aglomerante	1 - 10%

15 13. Un procedimiento para la fabricación de manguitos y otros elementos de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, que comprende moldear manualmente o por soplado, una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y polimerizar la resina utilizada como aglomerante.

20 14. Un manguito para moldes de fundición que comprende una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

25 15. Un procedimiento para la fabricación de un manguito o de un elemento de mazarotaje y alimentación para moldes de fundición, exotérmico, adecuado para fundición nodular, que comprende las etapas de:

30 - introducir en la caja de moldeo un inserto compuesto por una mezcla que comprende metales oxidables, oxidantes y fundentes fluorados inorgánicos, y, opcionalmente, microesferas huecas de silicato de aluminio u otro elemento apropiado para diluir o regular la exotermicidad, estando el peso del inserto comprendido entre el 5 y el 20% del peso total del manguito o elemento de mazarotaje y alimentación, inserto que actúa como iniciador de la reacción exotérmica; y

35 - soplar en el interior de la caja de moldeo una

mezcla de microesferas huecas de silicato de aluminio, con un contenido en alúmina comprendido entre 20 y 38% en peso, metales oxidables y oxidantes, junto con un aglomerante, operación en la que queda parcialmente embebido el inserto en la masa del manguito o elemento.

5

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dichos metales oxidables se seleccionan del grupo formado por aluminio, magnesio y silicio.

10

17. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dichos oxidantes se seleccionan del grupo formado por sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, y óxidos metálicos, preferentemente, óxidos de hierro y manganeso.

15

18. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dichos compuestos fluorados inorgánicos se seleccionan del grupo formado por criolita ( $Na_3AlF_6$ ) y tetrafluoruro de aluminio y potasio.

20

25

19. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho aglomerante se selecciona del grupo formado por una resina de curado en caja caliente, una resina de curado en caja fría y una resina de curado por autofraguado.

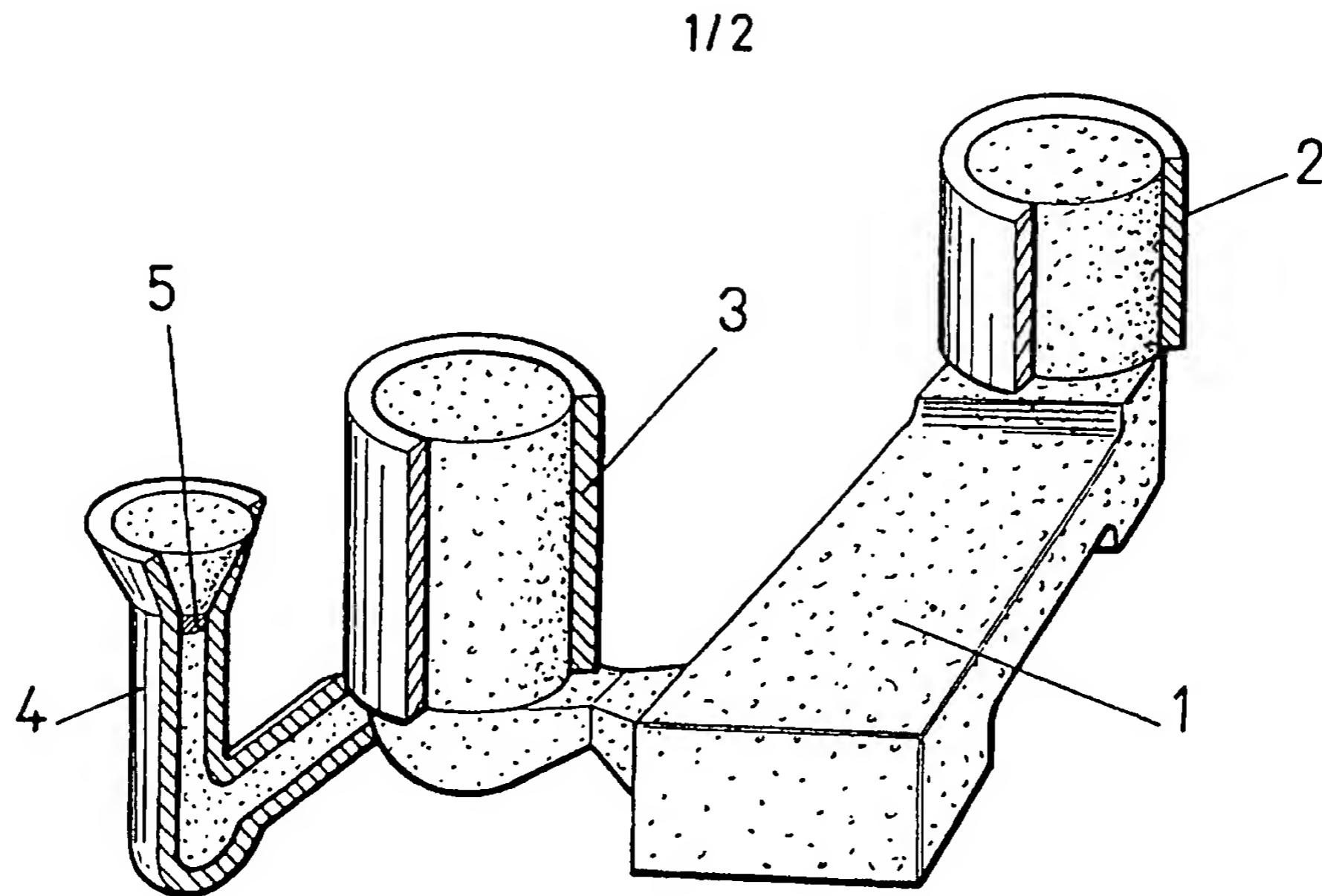


FIG.-1

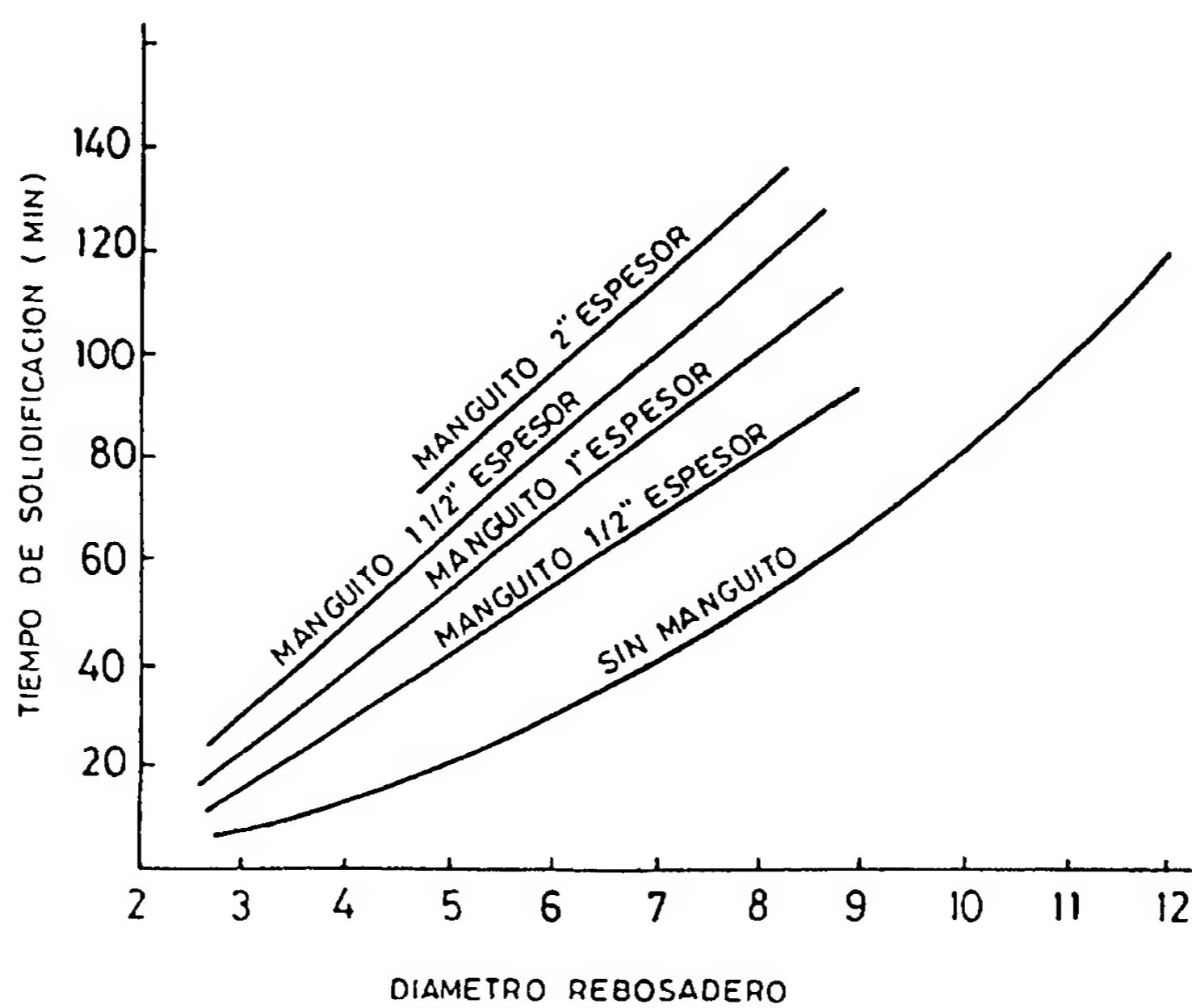
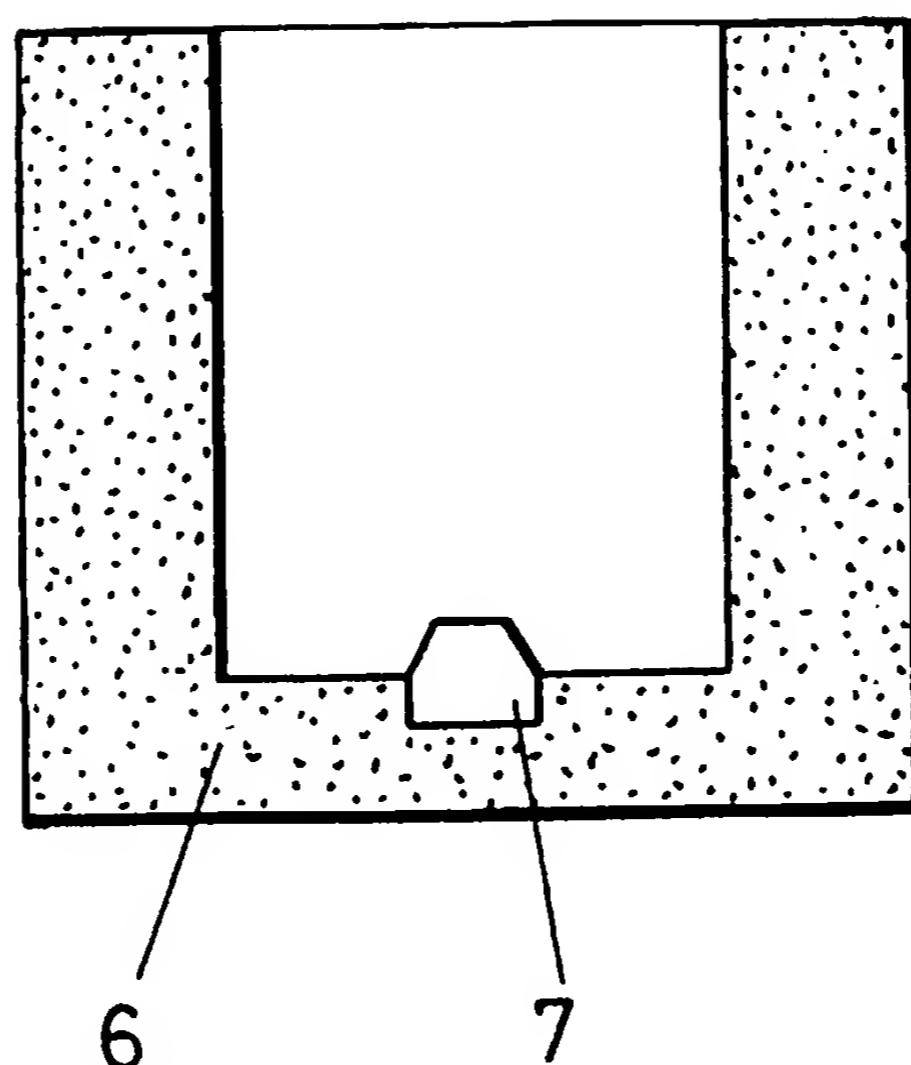


FIG.-2

2 / 2



**FIG.-3**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 97/000172

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6 B22D7/10, B22C9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 B22C, B22D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 9423865 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED), 27 October 1994 (27.10.94) page 5, paragraph 4, example 1.1	1-9, 13, 14
A	GB 2001658 A (HUTA KOSCIUSZKO PRZED PANSTWOW) 7 February 1979 (07.02.79) The whole document	1-5, 12, 13
A	GB 939541 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 16 October 1963 (16.10.63) The whole document	1, 4-19
A	WO 8101971 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 23 July 1981 (23.07.81) The whole document	1, 14, 15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier document but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

14 October 1997 (14.10.97)

Date of mailing of the international search report

17 October 1997 (17.10.97)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 97/00172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9423865 A	27.10.94	AU 6434994 A AU 677312 B BR 9406569 A CA 2158565 A CN 1121328 A EP 695229 A JP 8511730 A US 5632326 A ZA 9402816 A	08.11.94 17.04.97 06.02.96 27.10.94 24.04.96 07.02.96 10.12.96 27.05.97 03.10.95
GB 2001558 A	07.02.79	BE 869329 A CS 203198 B DD 137541 C DE2833004 A ES 472177 A FR 2398563 A IT 7826251 A LU 80054 A SE 7808180 A SU 865119 A	16.11.78 27.02.81 12.09.79 15.02.79 01.10.79 23.02.79 28.07.78 12.12.78 29.01.79 15.09.81
GB 939541 A	16.10.63	NONE	
WO 8101971 A	23.07.81	AU 6575980 A BR 8009022 A DE 3050193 T EP 43817 A ES 498627 A GB 2082200 A IT 8167038 A JP 5700006 T	07.08.81 24.11.81 25.03.82 20.01.82 01.12.81 03.03.82 15.01.81 07.01.82

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES 97/00172

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>4</sup> B22D 7/10, B22C 9/08

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>4</sup> B22C, B22D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 9423865 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 27.10.94 Página 5, párrafo 4º, Ejemplo 1.1	1-9, 13, 14
A	GB 2001658 A (HUTA KOSCIUSZKO PRZED PANSTWOW) 07.02.79 Todo el documento	1-5, 12, 13
A	GB 939541 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 16.10.63 Todo el documento	1, 4-19
A	WO 8101971 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 23.07.81 Todo el documento	1, 14, 15

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" documentos anterior aunque publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad, que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, resultando dicha combinación evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido la búsqueda internacional.  
14 Octubre 1997 (14.10.97)

Fecha de expedición del Informe de Búsqueda Internacional

17 OCT 1997 (17.10.97)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la Búsqueda Internacional O.E.P.M.  
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
nº de fax +34 1 3495304

Funcionario autorizado  
nº de teléfono +34 1 3495524

MARIA PAZ CORRAL

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**  
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 97/00172

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9423865 A	27.10.94	AU 6434994 A AU 677312 B BR 9406569 A CA 2158565 A CN 1121328 A EP 695229 A JP 8511730 A US 5632326 A ZA 9402816 A	08.11.94 17.04.97 06.02.96 27.10.94 24.04.96 07.02.96 10.12.96 27.05.97 03.10.95
GB 2001558 A	07.02.79	BE 869329 A CS 203198 B DD 137541 C DE2833004 A ES 472177 A FR 2398563 A IT 7826251 A LU 80054 A SE 7808180 A SU 865119 A	16.11.78 27.02.81 12.09.79 15.02.79 01.10.79 23.02.79 28.07.78 12.12.78 29.01.79 15.09.81
GB 939541 A	16.10.63	NINGUNO	
WO 8101971 A	23.07.81	AU 6575980 A BR 8009022 A DE 3050193 T EP 43817 A ES 498627 A GB 2082200 A IT 8167038 A JP 5700006 T	07.08.81 24.11.81 25.03.82 20.01.82 01.12.81 03.03.82 15.01.81 07.01.82